Ueber einige Derivate

des

METAKRESOL'S

und über die

Darstellung von Paranitrobenzylnitrat.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

HEINRICH ORTH

AUS BECHTOLSHEIM IN RHEINHESSEN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Claus

dankbarst

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0187

Während unsere Kenntniss von den Derivaten des Ortho- und des Parakresol's eine ziemlich ausgedehnte ist, ist dies für das Metakresol noch nicht der Fall, und es mag wohl der Grund hierfür in der oft mit vielem Missgeschick verbundenen Darstellungsweise desselben liegen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Staedel zu Darmstadt unternahm ich es, sowohl Metakresol als auch einige Derivate desselben darzustellen.

Nach den Angaben, die Engelhardt[1]) und Latschinoff einerseits, Thiemann und Schotten[2]) andererseits über die Gewinnung des Metakresol's machen, verfahrend, erhielt ich zuerst keinen Tropfen Kresol: Es heisst nämlich in den betreffenden Vorschriften, man solle den erhaltenen Phosphorsäurekresyläther in geschmolzenes Kalihydrat eintragen und 5 — 10 Minuten lang mit demselben schmelzen! — Zwei Minuten langes Schmelzen mit Kali genügt jedoch schon, um den Phosphorsäurekresyläther vollständig zu verkohlen! Durch Anwendung einer concentrirten Kalilauge zum Verseifen des Aethers erhielt ich zuletzt Metakresol, jedoch war die Ausbeute auch so immer noch eine schlechte. Verschiedene Versuche, die ich desshalb in dieser Richtung machte, liessen mich endlich zu einer Methode gelangen, durch welche es mir möglich wurde, durchschnittlich aus 1 Kgr. angewandten Thymol's 200 Grm. wasserhelles Metakresol zu gewinnen.

Im Nachfolgenden werde ich versuchen eine detaillirte Beschreibung von dieser Darstellungsmethode zu geben:

In einen geräumigen Kolben werden 200 Grm. Thymol und 80 Grm. reines Phosphorsäureanhydrid gebracht und unter zeitweiligem Umschütteln der Masse solange mässig erhitzt, bis dieselbe vollkommen geschmolzen ist; hierauf wird stärker erhitzt bis eine

[1]) Zeitschrift für Chemie 1869. 621.
[2]) Berl. Ber. XI. 769.

lebhafte Entwickelung von Propylengas, welches man am besten sofort mit Brom verbindet, eintritt. Nach 5 Stunden langem Erhitzen ist nach meiner Erfahrung die Reaction beendet, denn erhitzt man länger, so treten Verluste durch Verkohlung ein: Hat man also die Reaction zur rechten Zeit unterbrochen, so befindet sich nach dem Erkalten in dem Kolben eine braungelbe, dickflüssige Masse, welche den Phosphorsäurekresyläther darstellt. Die Verseifung desselben, um daraus das Metakresol zu gewinnen, geschieht nun am besten auf folgende Weise: In einen eisernen Hafen bringt man 120 Grm. Kalihydrat und nicht ganz ein achtel Liter Wasser und erhitzt das Ganze so lange, bis ein Tropfen des durch Erwärmen flüssig gemachten Aethers, in die concentrirte Kalilauge eingegossen, ein Aufbrausen verursacht: Man nimmt dann die Flamme unter dem Gefässe weg, giesst unter beständigem Umrühren in dünnem Strahle die Hälfte des Kolbeninhalts in die heisse Lauge ein und setzt dann das Umrühren solange fort, bis ein homogendicker Brei entstanden ist. Denselben löst man in Wasser und behandelt die Flüssigkeit mit Aether, um etwa noch unzersetzten Phosphorsäurekresyläther in diesen übergehen zu lassen: Aus der wässerigen Lösung fällt man hierauf mittelst conc. Salzsäure das Metakresol aus. Dasselbe scheidet sich als dickes, braunes Oel ab, und wird mit Aether ausgezogen; letzterer wird durch Abdestilliren wieder entfernt, und das mit Chlorcalcium gut getrocknete Metakresol wiederholt fractionirt. Man erhält es so als ein wasserhelles, bei 195—201° C. siedendes, nach Phenol riechendes Liquidum.

Benzylmetakresyläther.

Um diesen Aether zu erhalten, wurde zunächst durch Eintragen der berechneten Menge Metakresol in heisse, conc. Kalilauge das Kalisalz des Kresol's dargestellt. Das braungelbe, nicht umkrystallisirte, sehr hykroskopische Salz wurde in ziemlich trockenem Zustande mit wenig Alkohol und der berechneten Menge Benzylchlorid eine Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem sich reichliche Mengen von Chlorkalium ausgeschieden hatten, wurde der Alkohol abdestillirt und die Masse erkalten gelassen, wobei sie krystallinisch erstarrte. Durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser wurde der Aether von anhaftendem Benzylchlorid und Chlorkalium befreit und danach aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so eine gute Ausbeute von Benzylmetakresyläther, welcher in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich ist: Derselbe bildet schöne, weisse, atlasglänzende Täfelchen, die bei 43° C. schmelzen und bei 300 — 305° C. sieden.

Die mit der reinen Substanz ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate:

0,1417 Grm. Substanz gaben 0,4422 Grm. CO_2 = 85,1% C und 0,0942 Grm. H_2O = 7,33% H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 85,1 %	C = 84,8 %
H = 7,33 „	H = 7,07 „

Nitrirung des Metakresol's.

Vom Metakresol ist bis jetzt nur ein Trinitroderivat bekannt, und desshalb war es bei meinen Nitrirungsversuchen wesentlich darauf abgesehen, die Mononitroderivate zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden die Verhältnisse, wie sie A. W. Hoffmann[1]) zur Nitrirung des käuflichen Kresol's angibt, angenommen: In eine Kochflasche, die in einer Kältemischung stand, wurden 100 Gr. Metakresol und die gleiche Menge Eisessig gebracht, und in diese Mischung durch einen Tropftrichter 150 Grm. stark gekühlte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4 mit 300 Grm. Eisessig verdünnt langsam unter fortwährendem Umschütteln des Kresolgemisches einfliessen lassen: Nachdem alle Salpetersäure eingetragen war, wurde der Inhalt in ungefähr 600 Grm. Eiswasser gegossen. Es schied sich am Boden des Gefässes ein dickes, braunrothes Oel ab, das nach einiger Zeit theilweise fest wurde. Dasselbe wurde von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, durch öfteres Waschen mit Wasser von anhaftender Salpetersäure und Eisessig befreit und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei ging in die Vorlage ein gelbes Oel über, welches bald erstarrte, während aus der wässerigen Lösung im Destillirkolben nach dem Erkalten lange, dünne, gelbliche Nadeln auskrystallisirten; auch hatte sich viel harzige Masse gebildet, aus welcher durch öfteres Kochen mit Wasser

[1]) Berl. Ber. XIV. 568.

noch etwas von der mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Substanz gewonnen wurde. Beide Körper erwiesen sich durch die Analyse als Mononitrometakresole.

Das mit Wasserdämpfen flüchtige Nitrokresol, welches fernerhin der Kürze wegen als α-Nitroderivat bezeichnet werden soll, schmilzt bei 56° C., ist in Wasser nahezu unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Aus wässerigem Alkohol krystallisirt es in dünnen, gelben Nadeln, aus Benzol in schönen, compacten, sehr flächenreichen Krystallen.

Das im Destillirkolben zurückgebliebene Nitrokresol, welches im Weiteren die Benennung als γ-Nitroderivat führen soll, schmilzt bei 127° C., ist löslich in Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung wie schon angegeben in langen, dünnen, gelblichen Nadeln: Auch in Aether und Alkohol ist es leicht löslich, krystallisirt jedoch aus letzterem nicht; in ganz reinem Zustande bildet es weisse Nadeln. Die Ausbeute beider Nitrokresole ist eine schlechte: Von 100 Grm. angewandtem Metakresol erhielt ich ungefähr 15 Grm. α- und 30 Grm. γ-Nitrokresol.

Analyse des α-Nitrokresol's.

0,3830 Grm. Substanz ergaben 31^{cc} N, gemessen bei 19° C. und 734^{mmb} entsprechend 8,97% N.

Analyse des γ-Nitrokresol's.

0,5013 Grm. Substanz ergaben 41^{cc} N, gemessen bei 21° C. und 730^{mmb} entsprechend 8,95% N.

Die Formel des Mononitrokresol's verlangt 9,15% N.

Kalisalze der beiden Nitrokresole.

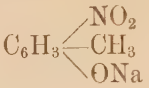
Dieselben werden durch Neutralisiren der Nitroproducte mit Kalilauge oder mit einer wässerigen Lösung on kohlensaurem Kali erhalten: Sie sind leicht löslich in Wasser und wässerigem Alkohol, aus welchen Flüssigkeiten sie auskrystallisiren, und zwar Kalisalz des α-Nitrokresol's in rothen, das des γ-Nitrokresol's in gelben Blättchen.

Analysen, die mit den Kalisalzen betreffs des vielleicht enthaltenen Krystallwassers und des Kalis angestellt wurden, stimmten sehr ungenau und dies rührt, wie ich später durch den Geruch wahrnahm, daher, dass die Salze sich beim Stehen, rascher beim Erhitzen zersetzen. Aus Mangel an Material konnten jedoch keine weiteren Analysen gemacht werden.

Natronsalze.

Durch Versetzen der Nitrokresole mit alkoholischer Natronlauge lassen sich dieselben leicht darstellen; sie sind ebenfalls leicht löslich in Wasser und wässerigem Alkohol: Aus letzterem krystallisirt das γ-Nitrokresolnatrium in glänzenden gelben Blättchen, das α-Nitrokresolnatrium in rothen erdbeerartigen Formen, die aus Krystallschuppen bestehen. Diese Salze, die ich in Frei-

burg dargestellt habe, analysirte ich auf Anrathen des Herrn Professor Dr. Claus in lufttrockenem Zustande, ohne zuerst auf Krystallisationswasser zu prüfen: Die Analysen ergaben, dass beide kein Krystallisationswasser enthalten, sondern der Formel:



entsprechen.

Analysen des α-Nitrokresolnatrium's.

I. 0,2593 Grm. Salz gaben 0,1068 Grm. Na_2SO_4 = 13,4% Na.

II. 0,1716 Grm. Salz gaben 0,0702 Grm. Na_2SO_4 = 13,3% Na. Die Formel verlangt 13,2% Na.

Analysen des γ-Nitrokresolnatrium's.

I. 0,2826 Grm. Substanz gaben 0,1162 Grm. Na_2SO_4 = 13,3% Na.

II. 0,1634 Grm. Substanz gaben 0,0674 Grm. Na_2SO_4 = 13,4% Na. Die Formel verlangt 13,2% Na.

Digerirt man die Kali- oder Natron-Salze mit salpetersaurem Silber, so erhält man die

Silbersalze der beiden Nitrokresole.

Das α-Nitrokresol ein rothes, das γ-Nitrokresol ein orangerothes Silbersalz: Am Lichte werden beide scheinbar zersetzt, indem sie eine dunklere Färbung annehmen.

Bariumcarbonat wird durch die wässerige Lösung des γ-Nitrokresol's beim Kochen unter Kohlensäureent-

wicklung zersetzt; es krystallisirt jedoch kein Bariumsalz aus der Lösung, sondern das freie Nitrokresol.

In wässerigem Ammoniak lösen sich beide Nitrokresole leicht auf; beim Eindampfen jedoch entweicht Ammoniak und Nitrokresol und aus den concentrirten Lösungen krystallisiren anstatt der Ammoniaksalze die Nitrokresole.

Versuche zur Nachweisung der Stellung der NO_2-Gruppe in den Nitrokresolen.

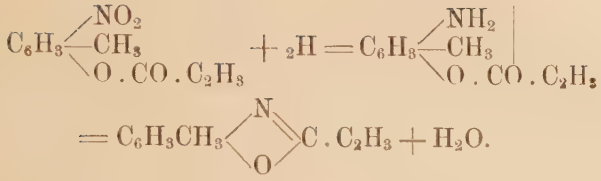
Die beiden Nitrokresole zeigen in vieler Hinsicht ein analoges Verhalten mit dem Ortho- und dem Para-Nitrophenol: Sie werden wie die Nitrophenole nur durch Nitriren mit ganz verdünnten Lösungen erhalten. Das α-Nitrokresol lässt sich wie Orthonitrophenol mit Wasserdämpfen destilliren, bildet ähnliche, gelbe, grosse Krystalle wie letzteres, besitzt einen ebenso eigenthümlichen Geruch und ist in Wasser gleichfalls wenig löslich; sein Natriumsalz hat dieselbe dunkelrothe Farbe und krystallisirt ebenfalls ohne Wasser. Das γ-Nitrokresol dagegen ist beim Destilliren mit Wasserdämpfen wie das Paranitrophenol nicht flüchtig, sondern krystallisirt wie dieses in langen Nadeln, die ganz rein ebenfalls farblos sind: Es ist ebenso geruchlos wie das Paranitrophenol und bildet ein Kalisalz von der gleichen Farbe.

Ferner unterscheiden sich die Schmelzpunkte beider Nitrokresole von denjenigen der entsprechenden Nitrophenolen um 11° resp. 12° C. Diese Analogie lässt ver-

muthen, dass das mit α bezeichnete Nitrokresol ein Ortho-, das mit γ benannte ein Paranitroderivat ist, da ja meist homologe Körper in ihren entsprechenden Substitutionsproducten ein analoges Verhalten zeigen. Es wurden nun Versuche angestellt, um Aufschluss über die Stellung der NO_2-Gruppe zu erhalten und zwar waren die zuerst in Tübingen begonnenen Versuche zunächst darauf gerichtet auf indirectem Wege zu constatiren, ob eins der beiden Nitrokresole ein Orthoderivat sei.

Nach den Erfahrungen von Hübner, Hobrecker und Ladenburg[1]) scheinen nur solche Amidophenole sogenannte Anhydrobasen bilden zu können, bei welchen die Amidgruppe zur Hydroxylgruppe sich in der Orthostellung befindet. A. W. Hofmann und Müller[2]) haben nun neuerdings diese Speculation auch zur Ortsbestimmung der NO_2-Gruppen in den Mononitroorthokresolen benutzt und sind nur bei einem Nitrokresol zu einer Anhydrobase gelangt. Diese Angaben und Resultate dienten bei den folgenden Versuchen als Leitmotive; nur wurde bei denselben ein etwas von dem Hoffmann'schen Verfahren abweichendes eingeschlagen, indem nämlich zuerst die Säureäther dargestellt und diese reducirt worden sind. Dabei lag die Annahme zu Grund, dass die sich bildende Amidverbindung unter sofortiger Wasserabspaltung in eine Anhydrobase umwandeln würde, wie die nachfolgende Gleichung veranschaulichen soll:

[1]) Berl. Ber. VII. 461, VIII. 471, IX. 774, X. 1711, XI. 1524.
[2]) XIV. 572.



Darstellung des Acetyl-γ-nitrometakresyläthers.

γ-Nitrokresol wurde in wenig Chloroform gelöst, hierauf die anderthalbfache Menge Acetylchlorid hinzugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Es war bald eine Reaction zu bemerken, indem die vorher hellgelbe Flüssigkeit dunkelbraun wurde und aus dem Kühlrohre weisse Salzsäurenebel entwichen: Nach 2 Stunden langem Erhitzen wurde das Chloroform und überschüssige Acetylchlorid abdestillirt. Es hinterblieb ein rothbraunes Oel, welches öfters mit Wasser gewaschen wurde, um es von anhaftendem Acetylchlorid zu befreien. In einer Kältemischung erstarrte dasselbe, wurde bei gewöhnlicher Temperatur jedoch wieder flüssig. Aus einer alkoholischen Lösung waren keine Krystalle zu erhalten. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen ging in die Vorlage ein hellgelbes Oel und eine trübe Flüssigkeit über; als nichts mehr überging, stellte ich das Destillat kalt, wodurch das Oel zu einer gelblich weissen Masse erstarrte, während aus dem trüben Wasser weisse Nadeln auskrystallisirten. Im Destillirkolben schieden sich gelbe Nadeln von γ-Nitrokresol aus und

somit ist anzunehmen, dass ein Theil Acetyl-γ-nitrokresyläther durch Wasser in γ-Nitrokresol und Essigsäure zersetzt wurde. Der Schmelzpunkt des Aethers liegt bei 36° C.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2953 Grm. Substanz gaben 20^{cc} N, gemessen bei 18° C. und 739^{mm} = 7,5% N.

Die Formel des Aethers lässt berechnen 7,1% N.

Acetyl-α-nitrometakresyläther.

Zur Herstellung desselben wurde α-Nitrokresol mit Acetylchlorid erhitzt. Letzteres wirkt jedoch selbst nach Stunde langem Erhitzen nicht ein. Es wurde desshalb das Kalisalz des α-Nitrokresol's dargestellt und hierauf Acetylchlorid einwirken lassen. Hier trat bald eine Reaction ein, wie dies an dem sich ausscheidenden Chlorkalium zu ersehen war. Die erhaltene Flüssigkeit wurde im Weiteren, wie dies beim Darstellen des Acetyl-γ-nitrometakresyläther angegeben, behandelt. Es wurden so einige Tropfen gelben Oeles erhalten, welches nicht fest wurde; die Ausbeute war eine so geringe, dass ich weder eine Analyse noch eine Reduction vornehmen konnte.

In Berücksichtigung des Umstandes, dass das α-Nitrokresol das beim Nitriren von Metakresol immer in geringerer Menge entstehende Product ist, unterliess ich es vorderhand, mit demselben weiter zu operiren, und suchte zuerst die Stellung der NO_2-Gruppe in γ-Nitrokresol nachzuweisen.

Reduction des Acetyl-γ-nitrokresyläthers.

Derselbe wurde mit Zinn und Eisessig in eine Kochflasche gebracht und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt; bald trat eine stürmische Reaction ein, die nur kurze Zeit währte. Es wurde noch 1 Stunde lang weiter erhitzt und dann die Flüssigkeit von dem vorhandenen, ungelösten Zinn abfiltrirt und eingedampft. Zur Zersetzung des Zinndoppelsalzes wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Schwefelzinn wurde entfernt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron versetzt, wobei etwas braunes Oel, mit Harz untermischt, ausfiel. Dasselbe wurde in einer Kältemischung nicht fest und liess auch beim Destilliren mit Wasserdämpfen Nichts übergehen; auch aus der alkoholischen Lösung war kein krystallisirter Körper zu erhalten. Die ölige Substanz verharzte immer mehr und da es weder möglich war, ein salzsaures oder schwefelsaures Salz noch ein Platindoppelsalz zu erhalten, so konnte eine Analyse nicht gemacht werden. Eine Reduction dieses Aethers mit Zinn und Salzsäure wurde unterlassen, da anzunehmen war, dass derselbe sich dabei leicht zersetzen würde.

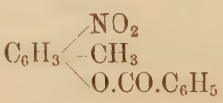
Benzoyl-γ-nitrometakresyläther.

Durch Einführung der Benzoylgruppe in das γ-Nitrokresol konnte man hoffen, einen beständigen Aether zu erhalten, der mittelst Zinn und conc. Salzsäure reducirt werden könnte.

In ein kleines Kochfläschchen wurden 5 Grm. γ-Nitrokresol gebracht und die anderthalbfache Menge Benzoylchlorid eintropfen lassen. Da hierbei keine Reaction zu bemerken war, wurde die Masse am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das Nitrokresol löste sich nun zu einer braunrothen Flüssigkeit auf, die immer dunkler wurde, so dass anzunehmen war, dass auch hier das freie Nitrokresol mit Benzoylchlorid reagirte, wie dies bei Herstellung des Acetyläthers der Fall war.

Nach Verlauf von 3 Stunden wurde, um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron versetzt. Es fiel ein dickes braunes Oel aus, welches bald erstarrte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und die Masse nochmals mit Sodalösung versetzt und einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, um alles anhaftende Benzoylchlorid zu entfernen.

Die Sodalösung wurde hierauf entfernt und der Aether nochmals mit Wasser, in welchem er unlöslich ist, ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt: In demselben ist er schwer löslich und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in schönen, weissen, seideglänzenden Blättchen, die nach einiger Zeit sich etwas gelblich färben. Der Schmelzpunkt der gereinigten Verbindung liegt bei 71° C.: Die Stickstoffanalyse ergab Zahlen, welche für die Formel:



stimmen.

0,3859 Grm. Substanz gaben 19,5^{cc} N, gemessen bei 21° C. und 739^{mmb} = 5,5% N.

Die oben gegebene Formel verlangt 5,4% N.

Reduction des Benzoyl-γ-nitrometakresyläthers.

Der fein zerriebene Aether wurde mit granulirtem Zinn und conc. Salzsäure in ein Kochfläschchen, welches mit einem Steigrohre versehen war, gebracht und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction ging langsam von Statten, da sich der Aether zusammen geballt hatte. Nach ungefähr 10 Stunden langem Erhitzen und nachdem fast aller Aether gelöst war, bemerkte man im Steigrohr anhaftende, weisse Nadeln, die sich bei näherer Untersuchung als Benzoësäure erwiesen, und es lag daher die Vermuthung nahe, dass sich die Benzoylgruppe aus dem Aether losgelöst und mit dem bei der Reduction entstandenen Wasser, Benzoësäure gebildet hatte. Dies war denn auch, wie die Analyse ergab, wirklich der Fall.

Die Salzsäure-Lösung wurde vom unzersetzten Zinn abfiltrirt, stark eingedampft, mit Wasser verdünnt, und nun durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte Lösung das Zinndoppelsalz zersetzt. Aus der abfiltrirten, stark eingedampften Flüssigkeit krystallisirte das salzsaure Salz in grossen Blättchen, die etwas bläulich gefärbt waren. Die Basis wurde mit reinem, kohlensaurem Natron ausgefällt: Dieselbe fiel in weissen Flocken aus, die sich bald roth, dann blau färbten. Sie wurden

in Aether aufgenommen, und als letzterer abdestillirt war, hinterblieb eine braune, harzige Substanz, die sich leicht in Alkohol löste, jedoch nicht auskrystallisirte. Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle entfärbte sich dieselbe etwas, jedoch nach einigem Stehen trat wieder eine intensive Blaufärbung auf, die immer dunkler wurde, wobei sich aus der Flüssigkeit harzige Producte ausschieden.

Da es somit nicht gelang, die reine Basis zu erlangen, wurde das salzsaure Salz derselben analysirt. Die schon ausgesprochene Vermuthung, dass sich bei der Reducirung des Benzoylnitrometakresyläthers unter Abspaltung der Benzoylgruppe das Amidokresol gebildet habe, wurde durch folgende Analysen bestätigt.

I. Analyse zur Bestimmung des Chlorgehalts.

0,4985 Grm. Salz gaben 0,1984 Grm. AgCl = 21,8% Cl.

II. Analyse zur Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffgehalts.

0,4274 Grm. Substanz gaben 0,8271 Grm. CO_2 = 52,7% C und 0,2469 Grm. H_2O = 6,4% H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 52,7%	C = 52,8%
H = 6,4 „	H = 6,2 „
Cl = 21,8 „	Cl = 22,0 „

Vorläufig will ich bemerken, dass es mir später gelang, das reine γ-Amidokresol zu erhalten nach einer Darstellungsweise, welche an anderer Stelle mitgetheilt

werden soll. In Anbetracht, dass ich durch diese Versuche keine günstigen Resultate erzielte, schlug ich, bei Wiederaufnahme meiner Arbeit in Freiburg auf Rath des Herrn Prof. Dr. Claus einen anderen Weg ein, um direct die Stellung der Nitrogruppen nachzuweisen. Es lag dabei folgende Idee zu Grunde: „Jodwasserstoff sollte derart auf Nitrokresol einwirken, dass zugleich die NO_2-Gruppe zur Amidgruppe reducirt und die Hydroxylgruppe zunächst durch Jod eliminirt würde: Durch weitere Einwirkung von JH sollte das Jod wieder durch Wasserstoff ersetzt werden und so Toluidin entstehen."

Es wurde zuerst ein kleiner Vorversuch gemacht: In ein Kochfläschchen wurde ein wenig γ-Nitrokresol mit Jod, gelbem Phosphor und wenig Wasser zusammengebracht und auf dem Wasserbade 20 Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten schieden sich grünlich gelbgefärbte breite Nadeln ab, die verschieden von denjenigen des angewandten Nitrokresol's waren. Um nun zu sehen, ob sich hier schon jodwasserstoffsaures Toluidin oder nur Amidokresol gebildet habe, brauchte man nur daraus das salzsaure Salz herzustellen und mit dem schon erhaltenen salzsauren Amidokresol zu vergleichen.

Zu dem Zwecke wurde die Basis mit kohlensaurem Natron gefällt und in Aether aufgenommen; die ätherische Lösung wurde mit wenig verdünnter Salzsäure behandelt. Aus der stark eingedampften, salzsauren Flüssigkeit schieden sich blätterige, blaugefärbte Krystalle aus, die sich mit denen des salzsauren Amidokresol's identisch erwiesen.

Die Reaction hatte demnach im offenen Gefäss noch

nicht in der gewünschten Weise stattgefunden; man durfte aber hoffen, dass dies im zugeschmolzenen Rohre der Fall sein würde. Zu diesem Behufe wurden 5 Grm. γ-Nitrokresol, 5 Grm. gelber Phosphor, 3 Grm. Jod und wenig Wasser in eine Röhre eingeschmolzen und zehn Stunden lang auf 100° C. erhitzt: Es schieden sich jedoch dieselben grünlich gefärbten, breiten Nadeln aus, wie sie im offenen Gefässe erhalten wurden.

Es hatte sich somit wiederum nur jodwasserstoffsaures Amidokresol gebildet.

Die Röhre wurde nun auf 150° C. ebensolange, wie oben angegeben, erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre hatten sich ebenfalls wieder dieselben Krystallnadeln ausgeschieden. Um jedoch zu sehen, ob die Reduction vielleicht doch weiter verlaufen sei, wurde die Röhre zur näheren Untersuchung der darin enthaltenen Krystalle geöffnet. Es war hierbei nicht der geringste Druck zu bemerken. Die Krystalle wurden in wenig Wasser gelöst und mit Soda versetzt. Es fielen weisse Flöckchen aus, die sich rasch blau färbten. Dieselben wurden in Aether aufgenommen und letzterer verdunstet. Es hinterblieb eine braune unreine Substanz. Ein Theil derselben wurde mit Wasserdämpfen zu destilliren versucht: Dabei ging jedoch Nichts in die Vorlage über. Auch aus einer alkoholischen Lösung waren keine Krystalle zu erhalten. Um nun zu sehen, ob vielleicht durch Sublimiren der reine Körper zu erhalten sei, wurde die braune Masse auf einem Uhrglas mit übergestülptem Trichter gelinde erhitzt. Es bildeten sich weisse Nebel und an dem Trichter setzten sich bald weisse, glänzende

Blättchen ab, die bei 174° C. schmolzen. Eine Analyse konnte von denselben wegen zu geringer Menge nicht gemacht werden.

Um jedoch Gewissheit zu erlangen, ob diese Blättchen Amidokresol seien, stellte ich nochmals durch Reduction des Benzoylmetakresyläthers das salzsaure Amidokresol dar.

Durch Freimachen der Base und Sublimiren derselben wurden gleichfalls weisse, glänzende Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt wie bei den obigen, bei 174° C. lag.

Es ist somit constatirt, dass das γ-Nitrokresol beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 150° C. nur zu Amidokresol reducirt wird.

Eine zugeschmolzene Röhre mit γ-Nitrokresol, Jod etc. gefüllt wurde nun auf 200° C. 10 Stunden lang erhitzt. In der erkalteten Röhre hatten sich jetzt keine Krystalle ausgeschieden, sondern es war nur Flüssigkeit und etwas unzersetzter Phosphor darin. Beim Oeffnen derselben durch Aufblasen in der Flamme war starker Druck bemerkbar, an der Oeffnung brannte eine nicht leuchtende Flamme und aus der Flüssigkeit stiegen Blasen auf. Beim Versetzen der Lösung mit Soda war nicht zu bemerken, dass etwas ausfiel; daher wurde die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausgezogen, wobei sich letzterer schwachroth färbte. Nach Abdampfen des Aethers hinterblieb ein klein wenig einer braunen Substanz, die sich beim Sublimiren als unzersetztes Jod erwies.

γ-Nitrometakresol wird somit durch Jodwasserstoff bei 200° C. vollständig zersetzt und zwar in Kohlen-

wasserstoffe und Kohlensäure, wie dies die an der Oeffnung der Röhre auftretende Flamme und die nach dem Oeffnen der Röhre in der Flüssigkeit aufsteigenden Blasen erkennen lassen.

Reduction des α-Nitrokresol's.

Um zu sehen, ob das α-Nitrokresol mit Jodwasserstoff vielleicht reactionsfähiger sei, wurde ein Theil desselben unter den gleichen Bedingungen, wie beim γ-Nitrokresol angegeben, in eine Röhre eingeschmolzen und 10 Stunden lang auf 150° C. erhitzt. Das Reactionsproduct war eine Flüssigkeit, die jedoch, sobald die Röhre erschüttert wurde, Krystalle von derselben Form und Art wie die des jodwasserstoffsauren γ-Amidokresol's ausschied.

Die Base wurde in der bekannten Weise frei gemacht. Mit Wasserdämpfen konnte dieselbe nicht destillirt werden.

Durch Sublimiren wurden weisse Blättchen, die sich flockenartig ansetzten, erhalten. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 157° C. Die Analyse des jodwasserstoffsauren Salzes ergab, dass sich ein α-Amidokresol gebildet hatte.

Analyse.

0,2766 Grm. Substanz gaben 0,3375 Grm. CO_2 = 33,2% C und 0,1024 Grm. H_2O = 4,0% H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 33,2%	C = 33,4%
H = 4,0 „	H = 3,9 „

Das α-Nitrokresol zeigt hiernach ein gleiches Verhalten, wie das γ-Nitrokresol.

Es blieb nun noch zu constatiren, ob vielleicht die Reaction beim längeren Erhitzen auf 150° C. weiter verlaufe. Die beiden Nitrokresole wurden desshalb nochmals mit Jod etc. in je eine Röhre eingeschmolzen. Statt krystallinischen Phosphor's wurde jedoch amorpher genommen, da zwei vorher eingeschmolzene Röhren durch die energische Reaction des Jod's auf gelben Phosphor mit heftiger Detonation explodirten und hierbei die ganze angewandte Substanz verloren ging.

Nach 45stündigem Erhitzen obiger Röhren auf 150° C. hatte noch keine Einwirkung stattgefunden und es lag dies einfach daran, dass das Jod bei dieser Temperatur mit dem rothen Phosphor noch nicht reagirte.

Der Inhalt der Röhren wurde hierauf in andere umgefüllt, dieselben zugeschmolzen und 6 Stunden auf 180 — 200° erhitzt. Da nach dieser Zeit jedoch schon starke Verkohlung eingetreten war, wurde das Erhitzen der Röhre nicht weiter fortgesetzt: Dieselben wurden geöffnet und ihr Inhalt untersucht. Es hatten sich wiederum nur die Amidokresole gebildet.

Aus allen diesen Reactionen ist der Schluss zu ziehen, dass die Nitrometakresole durch Jodwasserstoff bei Temperaturen von 100° und 150° C. in Amidokresole umgewandelt und bei höherer Temperatur vollständig zersetzt werden.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Aether der Nitrokresole.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Aethyldinitroparakresyläther erhielt Göbel[1]) nach einiger Zeit schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen auf 80—100° C. Dinitro-p-toluidin und den entsprechenden Alkohol. Es war nun anzunehmen, dass die Aether der Mononitrometakresole bei gleicher Behandlung die Mononitrotoluidine bilden würden. Zu diesem Behufe wurden der Aethyl- und nochmals der Benzoylnitrokresyläther dargestellt.

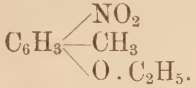
Darstellung des Aethyl-γ-nitrokresyläthers.

Auf das in wenig Alkohol gelöste γ-Nitrokresolkalium wurde die berechnete Menge Jodäthyl einwirken lassen.

Nach 7stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, und nachdem sich das ausgeschiedene Jodkalium nicht zu vermehren schien, wurde der hinzugesetzte Alkohol abdestillirt. Die übrigbleibende Flüssigkeit wurde darauf mit Aether ausgezogen und als letzterer verdampft war, hinterblieb aus der ätherischen Lösung ein braungelbes, dickes Oel, welches nach einiger Zeit theilweise fest wurde. Aus der alkoholischen mit Thierkohle gereinigten Lösung schieden sich lange, dünne, gelbe Nadeln aus, die in Wasser unlöslich waren und deren Schmelzpunkt bei 45° C. lag.

[1]) Inaug.-Diss. Tübingen 1881.

Die Analyse stimmte für die Formel:



0,1452 Grm. Substanz gaben 10,5^{cc} N, gemessen bei 17° C. und 725^{mmb} 7,9% N. Die Formel verlangt 7,7% N.

Von diesem Aether sowohl, als von dem Benzoyl-γ-nitrometakresyläther wurden je 5 Grm. mit 10^{cc} alkoholischem Ammoniak in Röhren eingeschmolzen und den Temperaturen 100°, 150° und 200° C. unterworfen. Es fand jedoch dabei noch keine Umsetzung statt, wie dies die Krystalle und die Schmelzpunktbestimmungen derselben zu erkennen gaben.

Die Röhren wurden nun auf 250° C. erhitzt: Nach 6stündigem Erhitzen hatte sich in denselben viel Kohle ausgeschieden und desshalb wurden sie nicht weiter erhitzt.

Bei genauerer Untersuchung ihres Inhalts wurde gefunden, dass auch bei dieser hohen Temperatur nicht die gewünschte Einwirkung stattgefunden hatte, denn aus demselben konnte von organischen Verbindungen Nichts als ein klein wenig von beiden Aethern erhalten werden.

Somit ist anzunehmen, dass nur die Aether der höher nitrirten Kresole in der Lage sind, Nitrotoluidin zu bilden, und es zeigt sich hierbei wieder einmal, dass, je mehr negative Gruppen ein Körper enthält, desto umsetzungsfähiger derselbe im bestimmten Sinne ist.

Auch fand schon Staedel,[1]) dass die zweifach nitrirten Aether der Kresole sich glatt in die nitrirten

[1]) XIV. 901 u. XV. 1133.

Alkohole und Toluidine umwandeln liessen, während dies die einfach nitrirten Aether nicht thaten.

Schlussbetrachtung.

Nach allen diesen verschieden angestellten Versuchen ist es nicht gelungen, die Stellung der NO_2-Gruppe nachzuweisen, jedoch dürfte es nach der schon angeführten Analogie mit den Nitrophenolen ausser Zweifel sein, dass das mit α bezeichnete Nitrokresol ein Ortho- und das mit γ benannte ein Para-Nitroderivat ist, besonders da neuerdings C. Nevile und A. Winter[1]) aus Metanitrometatoluidin auf leichte Weise zu einem Metanitrometakresol gelangten, das von den beiden obigen ganz verschieden ist. Da dieses Metanitrometakresol auf so glatte und elegante Weise gewonnen wurde, darf man wohl hoffen, dass es nicht lange währen wird und die beiden von mir hergestellten Nitrokresole werden auf dem gleichen Wege erhalten werden und dann wird wohl auch endgültig die Stellung der NO_2-Gruppen entschieden werden können.

Vorderhand muss ich mich begnügen, diese Mononitrokresole und Derivate von ihnen hergestellt und gezeigt zu haben, wie man nicht zur Nachweisung der Stellung der NO_2-Gruppe in ihnen gelangt.

[1]) Berl. Ber. XV. 2986.

Paranitrobenzylnitrat.

Beilstein und Kuhlberg[1]) erhielten durch Eintragen von p-Nitrobenzylalkohol in Salpetersäure einen zweifach nitrirten Körper, den sie Dinitrobenzylalkohol nannten. Städel[2]) und Fickentscher[3]) fanden bei Einwirkung von Salpetersäure auf Benzyl-p-kresyläther neben Dinitro-p-kresol einen, in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen mit dem Beilstein'schen Dinitrobenzylalkohol übereinstimmenden Körper. Dieselben hielten ihn jedoch für den Salpetersäureäther des Nitrobenzylalkohols und gaben dafür verschiedene Gründe an, die sehr für ihre Behauptung zeugten: Unter andern, dass dieser besagte Körper, beim Oxydiren statt, wie anzunehmen wäre eine Dinitrobenzoësäure, nur eine Mononitrobenzoësäure liefert, dass beim Kochen mit Wasser sich eine Nitrogruppe abspaltet etc.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Städel unternahm ich es nun, sowohl einen wirklichen Dinitrobenzylalkohol, als auch den Salpetersäureäther des Nitrobenzylalkohols darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde durch Nitriren von Benzylchlorid p-Nitrobenzylchlorid dargestellt: Dasselbe wird leicht gewonnen, wenn man Salpetersäure vom sp. Gew. 1,4 in der Kälte auf Benzylchlorid einwirken lässt und das nitrirte Product in Eiswasser giesst; es scheidet

---

[1]) Annl. d. Chemie 147. 343.

[2]) Berl. Ber. XIV. 903.

[3]) Inaug.-Diss. Tübingen 1881.

sich in gelblich weissen Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisirt fast weisse Nadeln bilden.

Um nun einen Dinitrobenzylalkohol zu erhalten, sollte das Nitrobenzylchlorid nochmals nitrirt und das gewonnene Dinitroproduct ätherificirt und verseift werden. Alle Versuche jedoch, die zur Einwirkung der stärksten Salpetersäure sowohl, als auch eines Gemisches derselben mit conc. Schwefelsäure in der Kälte und Wärme auf Nitrobenzylchlorid, angestellt wurden, lieferten kein Dinitrobenzylchlorid, sondern immer nur das Mononitroprodukt.

Ich suchte nun den Salpetersäureäther des Nitrobenzylalkohols zu gewinnen, um denselben hierauf mit dem angeblichen Dinitrobenzylalkohol vergleichen zu können.

Darstellung des Paranitrobenzylnitrat's.

Es wurden 10 Grm. salpetersaures Silber in Alkohol gelöst und 10 Grm. Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Da in der Kälte noch keine Reaction wahrgenommen wurde, erhitzte ich das Ganze am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Sich ausscheidendes Chlorsilber zeigte, dass jetzt eine gegenseitige Einwirkung stattfand; nach 10stündigem Erhitzen hörte diese Ausscheidung, wie man deutlich wahrnehmen konnte auf, und es wurde nun die alkoholische Lösung von dem Chlorsilber durch Filtriren getrennt und zur theilweisen Verjagung des Alkohols stark eingedampft. Es schied sich

dabei noch etwas Chlorsilber und ein schwarzer Niederschlag aus, der vermuthlich aus metallischem Silber bestand. Die nochmals filtrirte Lösung wurde hierauf mit Wasser versetzt; dadurch fiel ein braungelbes Oel aus, das in eine Kältemischung gestellt eine feste gelbliche Masse absetzte, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wurde, doch rührte dies leichte Schmelzen augenscheinlich nur von dem anhaftenden, braunrothen Oele her; denn als die von neuem zum Erstarren gebrachte Masse auf ein Filter gebracht und durch Absaugen von dem grössten Theile des Oeles befreit war, und dann noch zur vollständigen Entfernung desselben tropfenweise mit kaltem Aether abgespült wurde, so hinterblieb eine fast weisse, feste Substanz, die in Alkohol leicht löslich war und hieraus in weissen, breiten Nadeln krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei 71° C. lag.

Die Analyse stimmte für die Formel

$$C_6H_4(NO_2)CH_2O \,.\, NO_2.$$

0,7415 Grm. Substanz gaben 92^{cc} N, gemessen bei 13° C. und 758^{mm} = 14,5% N.

Die Formel $C_7H_6N_2O_5$ verlangt 14,1% N.

Dieses Paranitrobenzylnitrat stimmt durch die Leichtlöslichkeit in Alkohol, in seinem Aussehen und in seiner Krystallform und hauptsächlich durch seinen Schmelzpunkt vollständig mit dem von Beilstein gefundenen, angeblichen Dinitrobenzylalkohol, dem die Formel

$$C_6H_3(NO_2)_2 - CH_2OH$$

zukommt, überein. Es ist somit nachgewiesen, dass beim nochmaligen Nitriren des Nitrobenzylalkohols kein Dinitrobenzylalkohol, sondern ein Salpetersäureäther desselben

entsteht und desshalb ist vor der Hand der Dinitrobenzylalkohol aus der Liste der chemischen Verbindungen zu streichen, und an seine Stelle das Paranitrobenzylnitrat zu setzen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im Laboratorium der technischen Hochschule zu Darmstadt angefangen und im Universitäts-Laboratorium zu Freiburg beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt an dieser Stelle für die mir stets in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung bei meinen Arbeiten meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg, im Juli 1883.